

## 코발트계 페라이트 분말을 이용한 이산화탄소 전환특성

박 성 열<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 온실가스연구단  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102  
(2012년 6월 23일 접수, 2012년 7월 25일 채택)

## Characteristics of CO<sub>2</sub> Conversion Using Cobalt Ferrite Powders

Sungyoul Park<sup>†</sup>

Greenhouse Gas Department, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 23 June 2012; accepted 25 July 2012)

### 요 약

국내의 경우 배출되는 이산화탄소의 양은 연간 6억톤 이상으로 대기로의 방출을 막기 위해 이 중 일부를 포집하여 저장을 하여야 하나, 아직 적당한 저장소를 발견하지 못한 상태이다. 따라서 포집된 이산화탄소의 일부를 다시 유용한 탄소원으로 전환하여 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구의 목적은 안정한 이산화탄소를 보다 적은 에너지원을 사용하여 유용한 탄소자원을 만드는 데 있다. 이를 위해 환원가스와 금속계 산화물(활성화제)이 필요하다. 따라서 환원가스는 수소를 사용하였고, 활성화제로는 코발트계 페라이트를 사용하였다. 활성화제는 제법에 따라 물성에 대한 차이가 있을 것으로 판단하여 고상법과 수열합성법을 이용해 제조된 분말을 사용하여 각각 이산화탄소 분해 특성 연구를 수행하였다. 이산화탄소의 분해 특성을 관찰하기 위해 TPR/TPO와 TGA 장치를 사용하였다. TPR/TPO를 이용한 CO<sub>2</sub>에 의한 흡착분해 곡선면적을 측정된 결과 고상법으로 제조된 활성화제 중 CoO의 함량이 5와 10 wt%일 때 우수한 성능을 나타내었다. 마찬가지로 TGA를 이용한 실험결과에서도 고상법에 의해 제조된 시료가 수소에 의한 흡착환원이 29.0 wt% 발생하였고, CO<sub>2</sub>에 의한 산화량도 27.5 wt%로 가장 높게 나타났다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 분해효율이 95%로 우수한 이산화탄소 전환 특성을 나타내었다.

**Abstract** – The amount of domestic carbon dioxide emissions is more than 600 million tons/year. The emitted CO<sub>2</sub> should be captured and stored, however, suitable storage sites have not been found yet. A lot of researches on the conversion of captured carbon dioxide to useful carbon source have been conducted. The purpose of this study is to convert stable carbon dioxide to useful resources using less energy. For this purpose reducing gas and metallic oxide (activator) are required. Hydrogen was used as reducing gas and cobalt ferrite was used as activator. Considering that activator has different physical properties depending on synthesis methods, activator was prepared by hydrothermal synthesis and solid method. Decomposition characteristics of carbon dioxide were investigated using synthesized powders. Temperature programmed reduction/oxidation (TPR/TPO) and thermogravimetric analyzer (TGA) device were used to observe the decomposition characteristics of carbon dioxide. Activator prepared by solid method with 5 and 10 wt% CoO content showed an excellent performance. In TGA experiments with samples prepared by the solid method, reduction by hydrogen was 29.0 wt% and oxidation by CO<sub>2</sub> was highest in 27.5 wt%. 95% of adsorbed CO<sub>2</sub> was decomposed with excellent oxidation-reduction behaviors.

Key words: Carbon Dioxide, Cobalt, Ferrite, Conversion, Decomposition, Reduction

### 1. 서 론

최근 지구온난화의 주범으로 밝혀진 연소 배기가스 중 이산화탄소를 제어하는 기술이 CO<sub>2</sub>를 많이 배출하는 산업계를 중심으로 많은 관심을 갖고 있다. 특히 국내의 경우 2015년 예상되는 이산화탄

소배출권 거래제에 대한 산업계의 타격이 예상됨에 따라 이에 대한 연구 및 적용기술개발이 시급한 실정이다[1]. 특히 산업계에서는 포집된 이산화탄소를 저장하기 위한 방안에 대해 많은 고민을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 본 연구에서는 포집된 이산화탄소를 낮은 온도 즉 300~500 °C 정도에서 유용한 탄소원으로 전환할 수 있는 기술을 연구하고자 하였다. 이산화탄소는 탄화수소의 연소로 인한 최종 산물(CO<sub>2</sub>, g)=-394.38 kJ·mol<sup>-1</sup>의 열을 발생하며, 특성이 매우 안정한 상태를 유지하기 때문에 다시 유

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: redsoil@kier.re.kr

\*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

용한 탄소원으로 활성화하기가 용이하지 않다. CO<sub>2</sub> 활성화를 위한 대부분의 기술은 환원성 수소나 1000 °C 이상의 고온의 열을 필요로 하고 있고, 이를 통해 유기 화합물 혹은 고분자 화합물을 합성하는 기술로 알려져 있다. 그러나 1990년 Tamaura 등은 산소 결핍 자철석 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>δ</sup>를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 용이하게 분해할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 이산화탄소를 탄소로 전환하는데 있어 높은 활성과 선택성을 가지고 있다. 또한 CO<sub>2</sub>를 거의 100% 탄소로 전환하는 기술로 하나의 새로운 연구영역을 개척하였다고 볼 수 있다[2-6].

본 연구에서는 이산화탄소를 유용한 탄소화합물로 전환하는데 있어 활성화제로서 코발트계 페라이트를 사용하였다. 또한, 이산화탄소 분해특성을 고찰하기 위해 TPR/TPO 장치와 TGA 분석장비를 이용하였다. 특히, TPR/TPO 장치는 금속계 산화물의 산화환원반응에 있어 상전이 온도를 확인하는데 사용하였으며, TGA의 경우 산화환원에 대한 정량적 특성을 고찰하였다. 이러한 실험을 통해 코발트계 페라이트가 이산화탄소 분해특성에 어떠한 영향을 나타내는 지 고찰하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2-1. 활성화제 제조방법

수열합성을 이용하여 전이금속산화물 페라이트 분말(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 제조하였으며, 기초 소재가 되는 철과 코발트성분은 Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O와 CoSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(Aldrich 사)의 수용액을 사용하였다. 그리고 일정 알칼리도(R)를 맞추기 위한 조절제로서는 NaOH 수용액을 혼합하여 제조하였다. 실험에 사용된 물은 불순물을 제거한 초순수의 증류수를 사용하였다. 수용액의 알칼리도는 두 용액의 몰랄농도의 비율(R=(Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>CoSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)/NaOH)로 정의하였다. 우선 실험에 사용된 7개의 함수 황산철과 황산코발트 그리고 수산화나트륨 등 세 가지의 수용액을 몰랄농도의 비로 정확히 계량한 후 반응기 안에 주입하였다. Bubbler를 통해 반응기 내부의 수용액으로 N<sub>2</sub>를 주입시켜, 반응기 내부에 존재하는 산소를 모두 배출시킴으로서 Fe<sup>2+</sup>의 수용액이 Fe<sup>3+</sup>로 산화되는 것을 방지하였다. 두 수용액이 충분히 혼합되도록 impeller의 회전속도는 150 rpm으로 일정하게 조절하였다. 설정 온도까지 N<sub>2</sub> 가스를 purge 시키면서, 4 °C/min의 승온속도로 상승시켰다. 반응용액 내부에 설치한 열전대(thermocouple, T-type)와 지시계(indicator)를 통해 내부의 온도변화를 측정하였으며, 정확한 온도조절을 위해 heating vessel의 온도조절기도 함께 사용하였다. 설정 온도까지 도달한 후, N<sub>2</sub> 가스를 차단시키고 공기를 1 L/min의 유속으로 반응기 내부로 주입시킨 후 6시간 동안 숙성 반응시켰다. 생성된 침전물(primary particle)을 증류수와 microfilter(0.5 μm)를 이용하여 수차례 세척 여과시켰다. 세척된 침전물은 진공 오븐을 통해 60 °C에서 12시간 동안 진공 건조 시키고, 90~100 μm의 입도를 갖도록 분쇄 분급하였다. 분쇄 분급된 분말을 700 °C에서 Ar 분위기 하에서 2시간 동안 소성시켰다.

또 다른 방법으로 복합 전이금속산화물(mixed powder)을 제조하기 위한 방법으로 3가지가 제안되어 있다. 첫 번째가 촉매 제조방법의 precipitation method이며, 두 번째가 impregnation method이고, 세 번째가 단순한 혼합이다. 복합 전이금속산화물의 경우 단순한 혼합과 다른 복잡한 방법에서 탈황성능의 차이가 없었다고 밝히고 있어, 이산화탄소의 분해에도 큰 차이가 없을 것으로 생각되어 생산비용과 대량생산의 방법을 고려하여 단순한 혼합이 적당하다고

판단되어 선택하게 되었다.

복합 전이금속산화물(mixed powder)의 제조순서는 다음과 같다. CoO(Junsei 사) 분말을 비율(5, 10, 15 wt%)에 맞추어 골고루 혼합한 후, 불밀에서 6시간 동안 혼합하였다. 그리고 불밀에서 시료를 꺼낸 뒤 Ethylene Glycol (EG)을 첨가한 뒤 적당한 점도를 지니도록 반죽하였다. 반죽이 마무리되면 사출기(extruder)를 통해 사출한 뒤 200 °C에서 4시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 후 관형로(tubular furnace)에서 700 °C에서 4시간 동안 소성을 시켰으며, 마지막으로 분쇄 분급하여 90~106 μm의 입도를 가지도록 제조하였다.

### 2-2. 합성분말의 분석방법

각 코발트 페라이트 분말의 X-선 회절분석 시편은 McCreery의 방법에 따라, 분말 시료를 유리 cavity holder에 지지시켜 제조하였다. 사용한 시료는 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. X-선 회절분석은 상온에서 Rigku 회절 분석기(D/MAX 2000)를 이용하여 관찰하였다. X-선은 line-focus Cu tube를 40 kV, 100 mA로 작동하여 얻었으며, 시료에 의하여 회절된 X-선은 슬릿, 흑연 monochrometer 등을 거쳐 counter에 검출되었다. 측정은 0.02°/step로 20~80° 2θ 범위에서 수행하였다.

각 반응조건에서 수열 합성한 분말의 형태(morphology) 변화와 입경을 주사전자현미경(FE-SEM, Scanning Electron Microscope, 20×~900,000×, 200 V~30 kV)으로 관찰하였다. 미량의 시료를 카본 테이프에 도포한 후, Ion Coater로 Au Coating한 후 1만배와 3만배 배율로 시료를 관찰하였다. 사용기기는 LEO 사의 Model 1530FE이며, 각 사진은 Image-Pro Plus를 이용하여 입경과 구형도를 분석하였다.

### 2-3. CO<sub>2</sub> 분해반응 실험방법

제조된 시료에 대한 흡착산화-환원(redox) 특성을 알아보기 위해 수소에 의한 산화물의 승온환원실험(temperature programmed reduction, H<sub>2</sub>-TPR)과 CO<sub>2</sub>에 의한 산소결합 산화물에 대한 승온산화실험(temperature programmed oxidation, CO<sub>2</sub>-TPO)을 각각 수행하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 측정실험장치는 U-type 미분반응기(석영관으로 된 flow-through reactor)가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics Inc.) 사용하였으며, 질량분석기(Balzers GSD

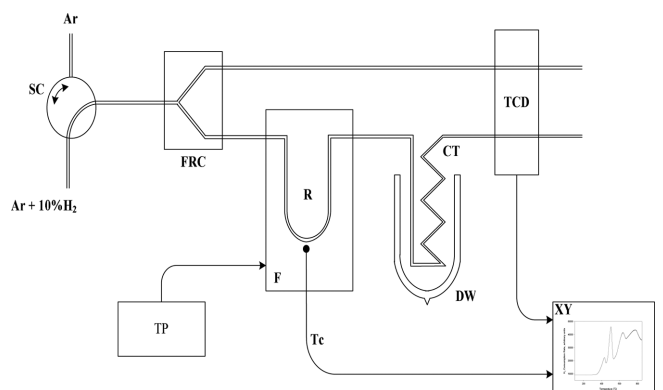


Fig. 1. Diagram of the chromatographic apparatus used for TPR/TPO measurements. SC(gas sample inlet stop-cock); FRC(flow rate controller); R(reactor); F(furnace); CT(cold trap(-40 °C)); Dw(Dewar flask); TCD(thermal conductivity detector); Tc(thermocouple); TP(temperature programmer); XY(XY recorder).

300T)를 이용하여 운반가스로서 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 가스 등을 이용하여 측정하였다.

합성된 시료분말을 측정하기 전에 분말은 건조하고 있는 수분 등을 제거하기 위해 300 °C에서 24시간 진공(1·10<sup>-4</sup> Torr)건조시켰다. 다음으로 시료 촉매 0.1 g을 U-type 미분 반응기(직경 : 8 mm)에 충전하였고, 이때 열처리 시 흡수 남아 있을지 모르는 미 반응 생성물에 대해 완전한 열처리를 위해 500 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리 한 다음, 아르곤 가스분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 1시간 동안 그대로 유지하였다. 이러한 전처리 과정을 통해 측정시료의 특성이 변하는 것을 방지하였다. 시료분말의 환원 특성 분석을 위해 H<sub>2</sub>-TPR 상온으로부터 10 °C/min의 승온 속도로 900 °C까지 선형적으로 승온시켰다. 반응 가스로서는 10% H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스(H<sub>2</sub>-TPR)를 30 cc/min의 유량으로 각각 U-type 미분반응기로 공급하였다. 또한 수소에 대한 환원(H<sub>2</sub>-TPR)특성을 별도로 알아보기 위하여 위에서 언급한 동일한 승온 실험장치로서 열전도검출기(TCD)를 이용하여 분석하였다.

다음으로 900 °C까지 승온시키면서 환원된(H<sub>2</sub>-TPR) 촉매 시료분말을 아르곤 가스 분위기하에서 다시 50 °C까지 냉각 전처리하였다. 이산화탄소에 의한 시료분말의 산화반응특성(CO<sub>2</sub>분해 특성)을 위한 TPO 측정은 99.9% CO<sub>2</sub>가스를 이용하여 앞서 수행한 방법과 동일하게 환원된 촉매 시료분말이 충전되어 있는 U-type 미분 반응기에 CO<sub>2</sub> 가스를 30 cc/min의 유량으로 상온에서 10 °C/min의 승온 속도로 900 °C까지 선형적으로 승온시켰다. 이로부터 이산화탄소의 carburization화 반응특성을 분석하였다.

또 다른 방법으로 페라이트 분말시료를 이용한 산화환원반응을 위해 TGA 열분석 장치(TGA2050, TA instruments)를 사용하여 실험을 수행하였다[9]. 시료 도가니에 약 10~15 mg 정도를 로딩시켰다. 다음으로 가스 유량계(flow meter)를 사용하여 100 cc/min의 유속으로 조절된 아르곤(Ar) 가스를 30~40분 간 충분히 purge시켜 마이크로 반응기(micro reactor) 내부의 가스(공기)를 모두 제거함으로써 2차 반응에 의한 부반응은 사전에 방지하였다.

다음으로 설정온도까지 가열램프를 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 내부온도를 선형적으로 증가시킨 후 무게 변화량을 측정하였다. 설정온도에 도달한 후, 아르곤 가스의 유입을 차단하고 Mass Flow Controller (MFC, Flokal, 5850)에 의해 조절된 H<sub>2</sub>/Ar 가스를 100 cc/min의 유속으로 마이크로 반응기 내에 주입시켜 산화물 입자표면에서의 수소에 의한 흡착환원반응을 진행시켰다[7].

### 3. 결과 및 고찰

코발트페라이트분말에 대한 결정구조를 분석하기 위해 XRD와 FE-SEM를 사용하였으며, 이산화탄소 분해특성을 관찰하기 위해 TPO/TPR과 TGA를 사용하여 각각 고찰하였다.

#### 3-1. 합성 활성화제에 대한 구조분석

Co계 페라이트(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)는 Co<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>에 비하여 산소 6배위 자리에 우선위치(preferance)하려는 경향이 높기 때문에 역스피넬 구조가 나타날 가능성이 많다. 그러나, 실제로는 일부 Co<sup>2+</sup>가 4면체 자리에 위치하는데, 양이온의 분포가 중성자 회절로는 (Co<sub>0.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>)[Co<sub>0.88</sub>Fe<sub>1.12</sub>]O<sub>4</sub>, 피스바우어 스펙트라로는 (Co<sub>0.19</sub>Fe<sub>0.18</sub>)[Co<sub>0.81</sub>Fe<sub>1.19</sub>]O<sub>4</sub> 등으로 분석되는 경우가 많다고 보고되고 있다[8-9]. 여기에서, ( )

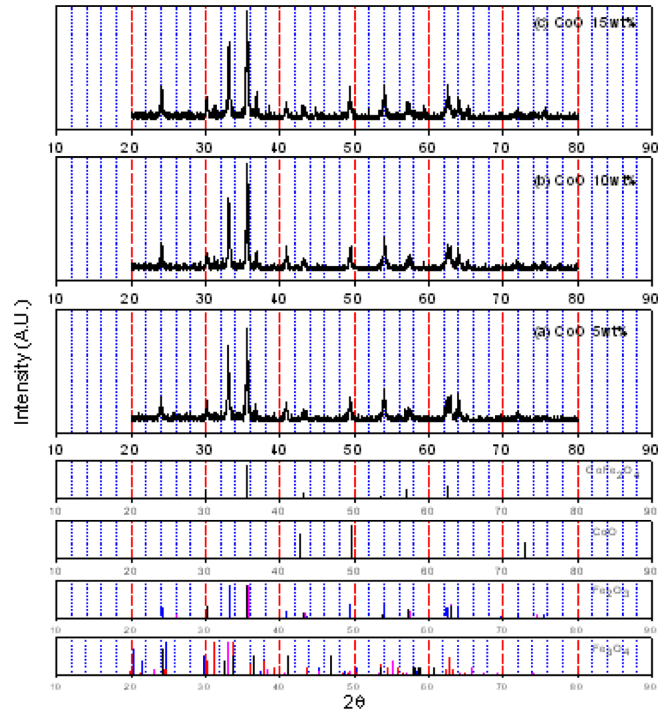


Fig. 2. XRD analysis of CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized with different CoO amounts.

는 산소 4배위 자리, [ ]는 6배위 자리를 나타낸다.

Fig. 2는 CoO 분말의 양을 5~15 wt%까지 변화시켜 가면서 제조한 혼합분말(mixed powder)을 700 °C에서 하소하여 합성한 분말에 대한 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 하소된 분말들에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 두 종류의 상(phase)이 동시에 관찰되었다. 이것은 CoO 산화물이 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트를 형성하기 위해서 열처리하는 동안에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 일부와 함께 반응했다는 것을 나타낸다. 여기서도 마찬가지로 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트 상의 피크는 정확하게 구분하기는 어려웠으며, 단지 복합 상인 것으로 추정된다. 일반적으로 하소 시 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 페라이트로

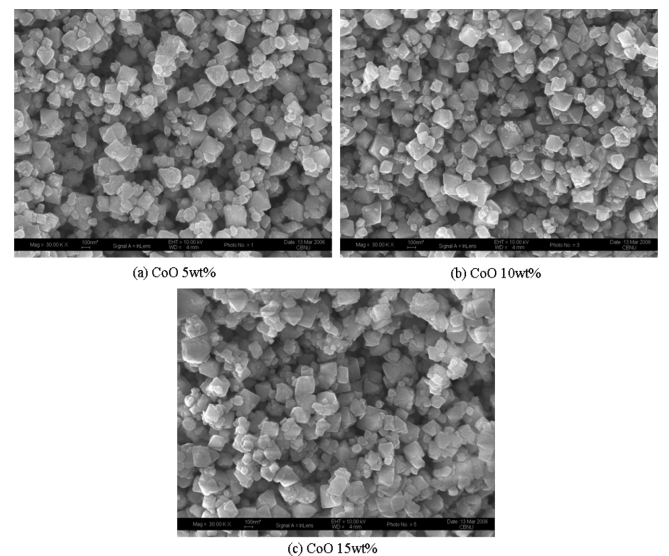


Fig. 3. SEM image of CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized with different CoO amounts.

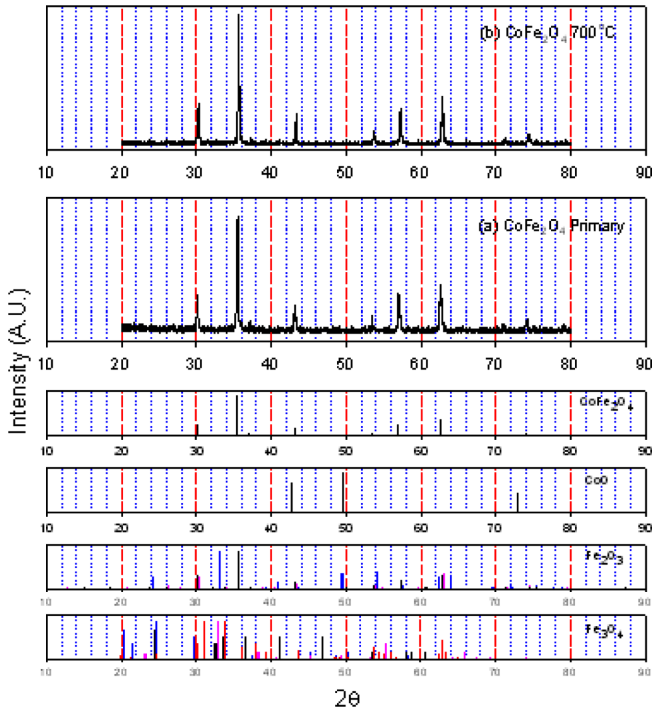


Fig. 4. XRD analysis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hydrothermal synthesis.

산화되면서 이 때 CoO를 첨가하면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 페라이트와 결합될 것으로 생각되며, 이러한 합성을 통해 하소 시 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트나 비양론적인 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>가 형성될 것으로 생각된다. 왜냐하면, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크는 X선 회절 분석결과 작거나 거의 나타나지 않았다.

수열합성을 통해 제조된 생성물에 대한 분말 X선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 7개의 X선 회절 피크는 입방정 형태의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스핀넬 페라이트의 fcc 구조의 (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0)과 (5 3 3) 면들로 X선 회절피크 위치뿐만 아니라 비교 강도도 명확하게 구별된다. 이러한 패턴들은 기 발표된 X선 회절 패턴과 잘 일치한다. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트는 fcc 격자를 이루는 산소 원자와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 1/2이 4면체 A site를 차지하고 있고, 다른 1/2는 Co<sup>2+</sup> 이온과 함께 8면체의 B site에 위치하고 있는 역스핀넬 구조를 갖고 있다. 결정구조 식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

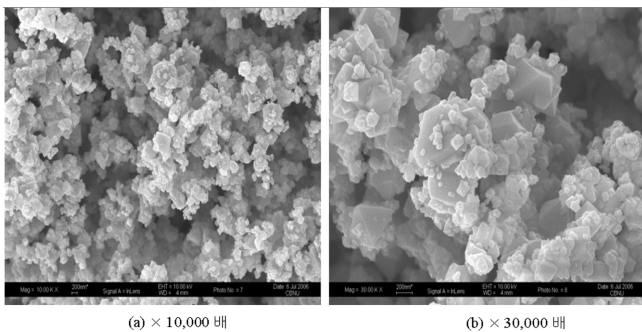
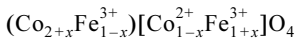


Fig. 5. SEM image of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hydrothermal synthesis.

CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 Fe<sup>3+</sup>(또는 Fe<sup>2+</sup>)와 Co<sup>2+</sup> 수용액을 사용하며, 제조공법으로는 산화 침전법이나 수열침전법 등을 주로 이용하고 있다. 이러한 제조공법들은 교반기의 속도 조절을 통해서도 용이하게 입자의 크기를 조절할 수 있다.

Fig. 3과 5는 각각 혼합분말을 이용하여 고상반응으로 제조된 시료와 수열합성을 통해 제조된 시료에 대한 FE-SEM 사진을 보여 주고 있다. 두 그림 모두 입방정 형태의 스핀넬 페라이트가 합성된 것을 확인할 수 있었다. 입자의 분포는 고상법에 의해 제조된 시료의 경우 매우 균일하게 형성된 것이 관찰되었으나, 수열합성의 경우에는 작은 미립자가 함께 나타났다.

3-2. Co계 전이금속 페라이트의 환원 특성과 CO<sub>2</sub> 분해 활성의 영향

3-2-1. Co계 전이금속 분말시료의 환원 특성

CoO-Fe-O와 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트 분말시료에 대한 H<sub>2</sub>-TPR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. H<sub>2</sub>-TPR의 강한 환원 곡선이 433, 504, 637 그리고 778 °C에서 각각 나타났으며, Fig. 7에서 보는 바와 같이 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> < Co-Fe 5 wt% < Co-Fe 10wt% < Co-Fe 15 wt%의 순서로 수소 소모량이 증가하였다. CoO의 함량이 증가함에 따라 높

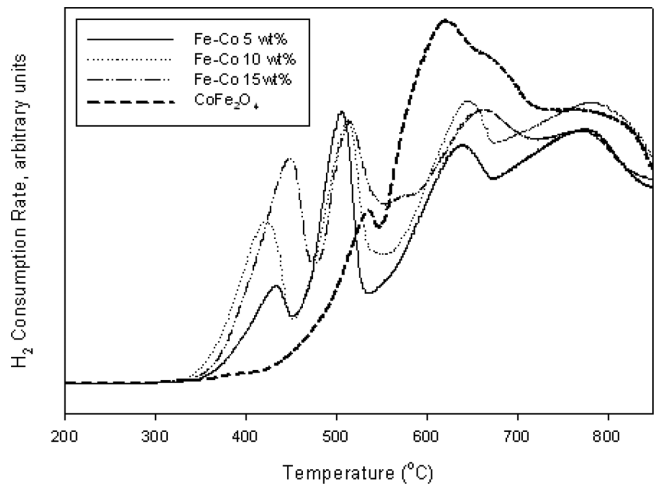


Fig. 6. H<sub>2</sub>-TPR analysis of CoO-Fe-O prepared by solid (mixed) synthesis.

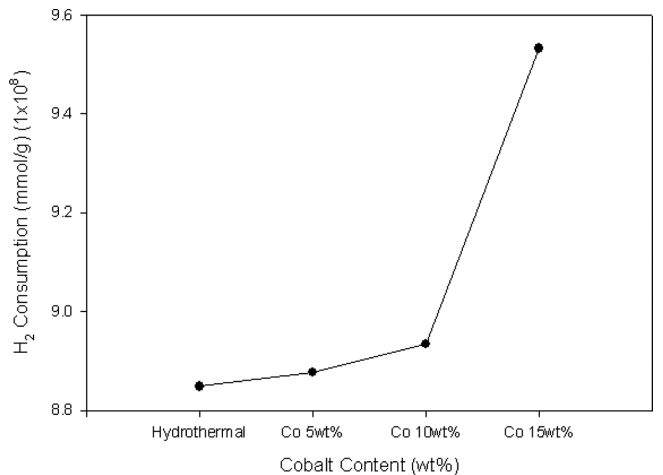


Fig. 7. Amount of consumed H<sub>2</sub> during the reduction of CoO-Fe-O synthesized with different CoO compositions.

은 온도 쪽으로 피크가 이동하는 것으로 보아  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 로의 환원 등과 같은  $Fe^{3+}$ 의 환원반응이 용이하게 일어나지 않는 것으로 나타났다.

또한, Fig. 6의  $CoFe_2O_4$  페라이트 분말시료의  $H_2$ -TPR 스펙트럼에서의 흡착환원곡선을 살펴보면, 두 개의 강한 환원곡선 536 °C, 619 °C와 669 °C에서 약한 곡선 그리고 720에서 800 °C 범위에서 평행한 곡선 등 총 4개의 흡착환원곡선을 나타내고 있는데 구분이 모호하다. 이는 CoO는 상온 상압에서는 관찰되지 않는 매우 불안정한 구조로서, 냉각되는 과정이나 환원실험 초기의 수소분위기에서 쉽게 산소를 방출하고 Co로 전환된 것으로 추측된다. CoO-Fe-O와  $CoFe_2O_4$  페라이트 분말시료는 각각 흡착환원온도에서 큰 차이를 나타내고 있는데, 이는 CoO-Fe-O계에서의 미반응  $Fe_2O_3$ 와  $CoFe_2O_4$  페라이트 입자의 구조적 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 또한, 각 시료에서 스피넬 구조의 A와 B site에서 차지하고 있는  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 비율과도 연관이 있는 것으로 생각된다.

기존 선행자의 연구에 의하면  $Co_3O_4$ 의 환원곡선은 630 °C에서 하나의 강한 환원곡선을 보이며, 환원 전의 검은색이 환원 후 오렌지색으로 변하였다고 보고하고 있다. 또한, Fisher Tropsch 반응용 촉매로 많이 사용되는 Co 촉매의 환원특성에 대하여 많은 연구가 이루어졌는데,  $Co_3O_4$ 의 경우 대체로 473~673 °C 사이에서 거의 겹쳐진 2개의 환원 곡선을 보이며, 이것은  $Co_2O_3 \rightarrow CoO \rightarrow Co$  금속으로의 환원과정에 기인하는 것으로 주장되고 있다. 또한,  $Co_3O_4$ 는 스피넬 구조를 가지며, Co의 1/3은  $Co^{2+}$ 로, 나머지 2/3는  $Co^{3+}$ 로 존재한다. 그러나  $Co_3O_4$ 를 수소분위기에서 환원시키면 대부분의  $Co^{3+}$ 가  $Co^{2+}$ 로 되면서 CoO를 형성된다고 보고되어 있다[10].

따라서 본 연구에 사용된 CoO의 경우도  $Co^{2+}$  형태로 스피넬 구조의 B site에서  $Fe^{2+}$  대신 일부 치환된 것으로 생각되며, 기존 선행자의 연구와 마찬가지로 400 °C에서 650 °C 사이에서 관찰되는 흡착환원곡선은  $Co^{2+}$ 의 영향이 큰 것으로 생각된다.

3-2-2. Co계 전이금속 분말시료의  $CO_2$  흡착분해 특성

Fig. 8과 9는 Co-Fe-O와  $CoFe_2O_4$  페라이트 분말시료에 대한 이산화탄소의 흡착분해의 곡선을 나타내고 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 CoO-Fe-O 페라이트 분말의 경우 CoO 함량이 5 wt%인 경우  $CO_2$ -TPO 곡선은 800 °C에서 단일 곡선이 나타났지만, 600 °C 근처

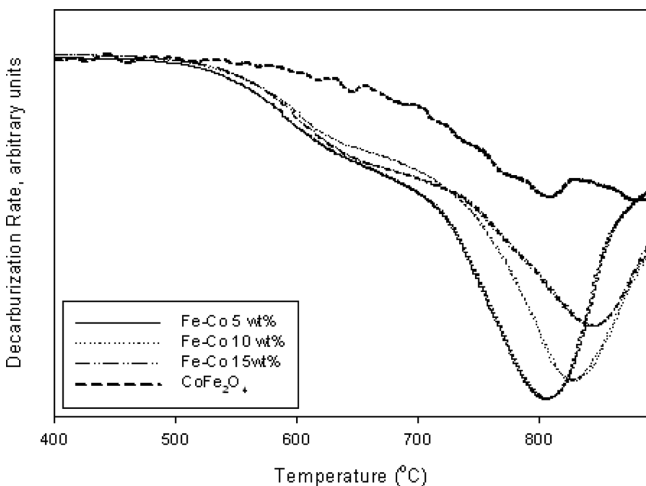


Fig. 8.  $CO_2$ -TPO analysis of CoO-Fe-O and  $CoFe_2O_4$ .

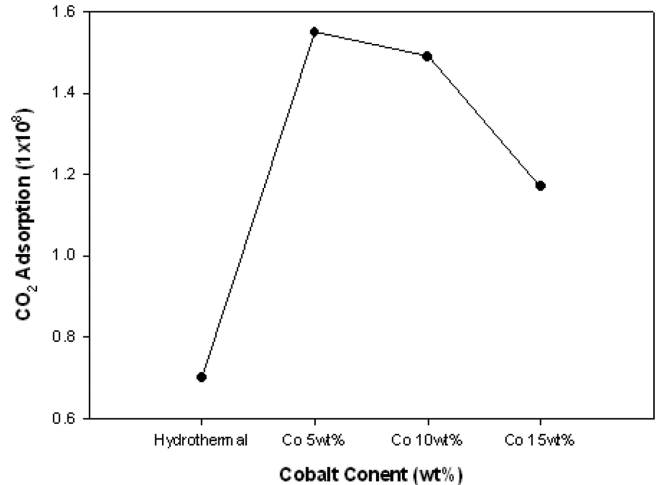


Fig. 9. Amount of consumed  $H_2$  during re-oxidation of CoO-Fe-O.

에서도 약한 흡착분해곡선이 관찰되었다.

다음으로 CoO 10 wt%인 경우 826 °C에서 흡착분해곡선 값을 나타내었고, CoO 15 wt%인 경우는 846 °C에서 관찰되었다. 이와 같이 CoO의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소 흡착에 의한 탄소로의 환원 온도가 증가하는 것을 볼 수 있는데,  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로의 환원에 기인하는 것으로 이산화탄소 분해에서도 그 특성이 그대로 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 8에서의  $CO_2$ -TPO 흡착분해 곡선의 경우 811 °C에서 나타나는데 이는  $CO_2$ 를 분해할 때 높은 활성화 에너지가 요구되는 것을 나타내고 있다.

기존의 선행연구를 살펴보면, CoO의 산화 실험에서 첫 번째 산화곡선은 562 °C에서 나타났으나 두 번째 산화곡선은 1039 °C의 고온에서 나타났다. 1039 °C에서 산화곡선이 나타난 것은  $Co_3O_4$  중의  $Co^{2+}$ 가 고온의 이산화탄소 분위기에서 모두  $Co^{3+}$ 로 되면서  $Co_2O_3$ 를 형성하였기 때문으로 판단된다. 따라서,  $Co_3O_4$ 가  $Co_2O_3$ 로 산화되는 것은 매우 어려운 과정임을 암시하면서 산화가 매우 고온에서 진행되었으며, 산화 활성화 에너지도 454 kJ/mol로 매우 높게 나타났다[10].

Fig. 9에서 분해된 이산화탄소의 활성은 동일한 흡착환원시간에서  $CoFe_2O_4 < Co-Fe 15 wt\% < Co-Fe 10wt\% < Co-Fe 5wt\%$ 의 순서로 증가하였으며, 반면 약간의 차이는 있지만 환원-활성(reduction-activation) 온도의 감소와 환원-활성 속도의 증가도 위의 순서이다. 그러므로, CoO-Fe-O계 페라이트 시료의 무게 감소가 쉬울수록 이산화탄소의 분해 활성도도 높아질 것으로 생각된다. 이것은 아마도 많은 양의 부족한 산소와 동일한 환원조건에서의 CoO-Fe-O계 페라이트의 높은 환원도 때문으로 여겨진다.

3-3. TGA를 이용한 이산화탄소 흡탈착 특성

수열합성법을 이용해 제조된  $CoFe_2O_4$  페라이트분말과 산화철 분말에 첨가제를 CoO로 하여 전체 함량의 약 5, 10 그리고 15 wt%가 되도록 혼합 소성하여 제조된 혼합상(CoO-Fe-O) 분말을 반응 온도 500 °C에서 TGA 열중량 분석을 수행한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 수소에 의한 CoO-Fe-O계 페라이트 분

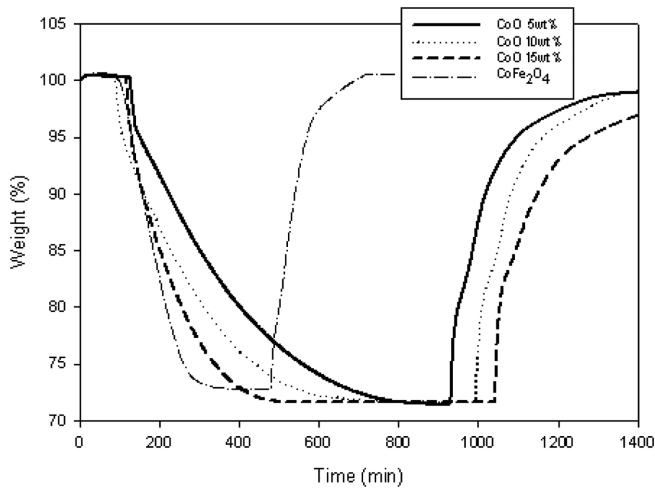


Fig. 10. Thermogravimetric analysis of CoO-Fe-O and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 500 °C synthesized with different CoO amounts.

말의 환원되는 시간은 CoO의 함량이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타냈으며, 따라서 이는 CoO의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나, 이산화탄소에 의한 산화속도는 모든 곡선에서 거의 수직에 가깝게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 또한, 수열합성법을 이용하여 제조된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트 분말의 경우 CoO-Fe-O계 페라이트 시료에 비해 산화-환원 반응 시간이 빠르게 나타나 반응속도가 증가된 것을 알 수 있었다. 이는 앞의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트와 같은 결과로 설명될 수 있다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 CoO의 함량이 5와 10 wt%일 경우 수소에 의한 흡착환원량이 29 wt% 정도로 높게 나타났고, 이산화탄소에 의한 산화량도 27.5 wt% 정도로 나타났다. 따라서 CoO-Fe-O계 페라이트의 이산화탄소 분해효율은 95 % 정도로 우수한 산화-환원 특성을 나타내었다. 반면 CoO의 함량이 15 wt%일 때는 수소에 의한 환원량은 CoO의 함량이 5와 10 wt%일 때와 비슷하게 나타났지만, 이산화탄소에 의한 산화량이 25.26 wt%로 낮게 관찰되었다.

그러나, Fig. 10과 11에서 보는 바와 같이 CoO의 함량이 상대적으로 증가할수록 산화-환원 특성이 저하되는 것을 볼 수 있었으나,

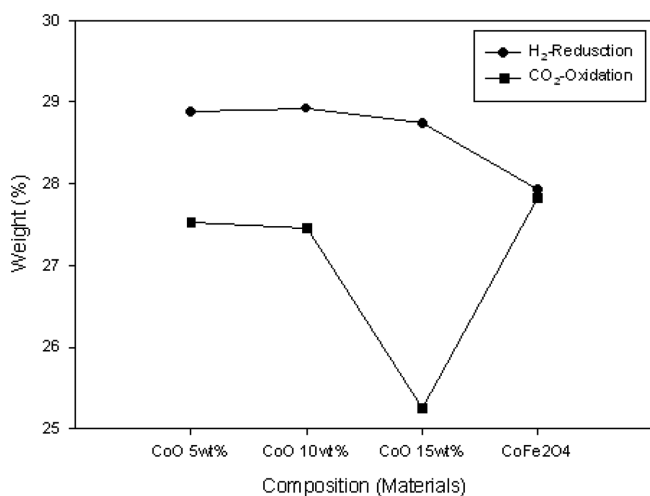


Fig. 11. Amounts of oxidation and reduction at 500 °C of CoO-Fe-O and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized with different CoO amounts.

반응속도는 반대로 증가하는 경향을 나타내었다. 반응속도적인 측면에서 살펴보면, 이것은 B site에 존재하는 Co<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온과의 전자 hopping이 용이하게 발생되기 때문으로 생각된다. 반면 이산화탄소의 산소 이온종과의 결합은 저하됨으로서 산화특성이 낮아진 것 같다. 또한, 이것은 스피넬의 조성과 함께  $\gamma \rightarrow \alpha$ 로의 전이 온도의 변화는 Co<sup>2+</sup>의 함량이 증가하였을 때  $\gamma$ -상의 안정성이 증가하는 것이 나타났다. 이러한 결과는 이미 알려진 바와 같이  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의  $\gamma \rightarrow \alpha$  전이 안정성에서 2가의 양이온의 영향과 일치하였다. 수열합성법을 이용하여 제조된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트 분말의 경우 수소에 의한 산화량은 CoO-Fe-O계 페라이트에 비해 작게 나타났지만, 이산화탄소에 의한 산화량은 높게 나타났다. 이것은 앞의 X-선 회절 분석결과에서 설명한 바와 같이 입자의 안정성이 우수한 것에 기인한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

고상법으로 합성하여 하소시킨 활성화제의 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 두 종류의 상이 혼재함을 확인하였으며, 반면 수열합성법으로 제조된 분말의 경우에는 단일상의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되었다.

이렇게 합성된 분말을 이용한 TPO/TPR 실험결과 이산화탄소 흡착분해곡선이 수소에 의한 흡착환원곡선에 비해 고온에서 나타나며, CO<sub>2</sub> 흡착분해곡선은 넓게 나타나는 반면 H<sub>2</sub> 흡착환원곡선은 좁은 온도구간에서 여러 개 관찰되었다. 즉, 수소 흡착환원은 특정한 온도에 도달한 후 짧은 시간 내에 상전이가 진행되는 반면, 이산화탄소 흡착분해는 넓은 온도구간에 걸쳐 서서히 진행됨을 알 수 있다. 이는 수소 흡착환원과정에서 대부분의 금속산화물들이 단계적으로 상전이가 발생됨을 의미한다. 특히 이산화탄소에 의한 흡착분해 곡선면적을 측정할 결과 CoO가 5 wt% 포함되어 있는 코발트계 페라이트가 가장 크게 나타났다. 합성된 분말을 사용하여 TGA 열중량 분석을 수행한 결과, TPR/TPO 실험결과와 마찬가지로 CoO의 함량이 5와 10 wt%일 경우 수소에 의한 흡착환원이 29.0wt% 발생하였고, CO<sub>2</sub>에 의한 산화량도 27.5 wt%를 가장 높게 나타냈다. 이산화탄소의 흡착특성이 높지는 않았지만 분해효율이 95 %로 우수한 CO<sub>2</sub> 전환 특성을 나타내었다. 전이금속의 종류가 다양한 반면 여기서 연구된 전이금속은 코발트로 한정되어 있어 보다 다양한 연구가 필요한 상황이다. 이러한 연구를 통해 이산화탄소 분해효율이 개선된 활성화제의 등장이 실현될 것으로 생각된다.

#### 감 사

이 연구는 2012년 한국에너지기술연구원 일반사업(KIER-B2-2425)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Operating Regulations of Emission Trading Demonstration Project in Industry and Power Generation Field, Ministry of Knowledge Economy(2012).
2. Tamaura, Y. and Tabata, M., "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon using Cation-excess Magnetite," *Nature*, **346**, 255-256(1990).
3. Tamaura, Y. and Nishizawa, K., "CO<sub>2</sub> Decomposition into C and

- Conversion into CH<sub>4</sub> using the H<sub>2</sub>-reduced Magnetite," *Energy Convers. Mgmt.*, **33**(5-8), 573-577(1992).
4. Kodama, T., Sano, T., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamaura, Y., "CO<sub>2</sub> Decomposition to Carbon with Ferrite-derived Metallic Phase at 300 °C," *Carbon*, **33**(10), 1443-1447(1995).
  5. Akanuma, K., Nishizawa, K., Kodama, T., Tabata, M., Mimori, K., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamaura, Y., "Carbon Dioxide Decomposition into Carbon with the Rhodium-bearing Magnetite Activated by H<sub>2</sub>-reduction," *J. Material science*, **28**, 860-864 (1993).
  6. Wada, Y., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamaura, Y., "CO<sub>2</sub>-decomposition Capacity of H<sub>2</sub>-reduced Ferrites," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**(6-9), 641-644(1995).
  7. Park, S. Y., Kang, M. P., Rhee, Y. W. and Nam, S. C., "Characteristics of Redox Reaction of the Magnetite Powder Prepared by Hydrothermal Synthesis," *Korea Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(6), 751-755 (2005).
  8. Smit, J. and Wijn, H. P. J., "Intrinsic Properties of Ferrites with Spinal Structure," Philips Tech. Lob., Eindhoven, 135-176(1959).
  9. Shin, H. S., "A Study on the Ferrite Structures by Power X-Ray Diffraction Method," Phd. Thesis(1992).
  10. Kim, Y. H. and Lee, H. I., "Redox Property of Transition Metal Oxides in Catalytic Oxidation," *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **10**(8), 1161-1168(1999).